

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-338670

(43)Date of publication of application : 08.12.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
G03F 7/00
G03F 7/032

(21)Application number : 11-151290

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 31.05.1999

(72)Inventor : MIZUKAMI JUNJI
NAGASAKA HIDEKI

(54) POSITIVE TYPE PHOTOSENSITIVE COMPOSITION, POSITIVE TYPE PHOTOSENSITIVE PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE AND POSITIVE IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a positive type photosensitive composition and a positive type photosensitive planographic printing plate excellent in sensitivity and contrast between image and non-image areas and excellent also in film strength to a developing solution and to provide a positive image forming method.

SOLUTION: The positive type photosensitive composition contains a photothermal conversion material which absorbs light of a light source for imagewise exposure and converts it to heat and a novolak resin. The proportion of a phenolic hydroxy- containing compound whose molecular weight is ·1,500 to all phenolic hydroxy- containing compounds including the novolak resin in the entire composition is 35-70 wt.%, the proportion of a phenolic hydroxy-containing compound whose molecular weight is ·1,000 is 25-60 wt. % or the proportion of a phenolic hydroxy- containing compound whose molecular weight is ·800 is 20-55 wt.%. A layer of the positive type photosensitive composition is formed on the surface of a substrate to obtain the objective positive type photosensitive planographic printing plate. The planographic printing plate is imagewise exposed with semiconductor laser light and developed with an alkali developing solution to form the objective positive image.

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039		G03F 7/039	2H025
7/00	503	7/00	503
7/032		7/032	2H096

審査請求 未請求 請求項の数 9 O.L. (全24頁)

(21)出願番号 特願平11-151290
 (22)出願日 平成11年5月31日(1999.5.31)

(71)出願人 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
 (72)発明者 水上 潤二
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
 (72)発明者 長坂 英樹
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
 (74)代理人 100103997
 弁理士 長谷川 曜司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポジ型感光性組成物及びポジ型感光性平版印刷版、並びにポジ画像形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 感度、及び画像部と非画像部とのコントラストに優れると共に、現像液に対する膜強度にも優れるポジ型感光性組成物及びポジ型感光性平版印刷版、並びにポジ画像形成方法の提供。

【解決手段】 画像露光光源の光を吸収して熱に変換する光熱変換物質及びノボラック樹脂を含有してなるポジ型感光性組成物であって、組成物全体におけるノボラック樹脂も含む全フェノール性水酸基含有化合物に対する、分子量1,500以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が35~70重量%であるか、分子量1,000以下のものが25~60重量%であるか、又は、分子量800以下のものが20~55重量%であるポジ型感光性組成物、及び、支持体表面に、前記のいずれかのポジ型感光性組成物の層が形成されてなるポジ型感光性平版印刷版、並びに、平版印刷版を、半導体レーザーにより画像露光した後、アルカリ現像液により現像するポジ画像形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 画像露光光源の光を吸収して熱に変換する光熱変換物質及びノボラック樹脂を含有してなるボジ型感光性組成物であって、該組成物全体におけるノボラック樹脂も含む全フェノール性水酸基含有化合物に対する、分子量1,500以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が35～70重量%であることを特徴とするボジ型感光性組成物。

【請求項2】 画像露光光源の光を吸収して熱に変換する光熱変換物質及びノボラック樹脂を含有してなるボジ型感光性組成物であって、該組成物全体におけるノボラック樹脂も含む全フェノール性水酸基含有化合物に対する、分子量1,000以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が25～60重量%であることを特徴とするボジ型感光性組成物。

【請求項3】 画像露光光源の光を吸収して熱に変換する光熱変換物質及びノボラック樹脂を含有してなるボジ型感光性組成物であって、該組成物全体におけるノボラック樹脂も含む全フェノール性水酸基含有化合物に対する、分子量800以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が20～55重量%であることを特徴とするボジ型感光性組成物。

【請求項4】 画像露光光源の光を吸収して熱に変換する光熱変換物質及びノボラック樹脂を含有してなるボジ型感光性組成物であって、該組成物全体におけるノボラック樹脂も含む全フェノール性水酸基含有化合物に対する、分子量1,500以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が35～70重量%で、分子量1,000以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が25～60重量%であり、且つ、分子量800以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が20～55重量%であることを特徴とするボジ型感光性組成物。

【請求項5】 光熱変換物質が、波長域650～1,300μmの一部又は全部に吸収帯を有する光吸収色素である請求項1乃至4のいずれかに記載のボジ型感光性組成物。

【請求項6】 紫外線領域の光に対して実質的に感受性を有さない請求項1乃至5のいずれかに記載のボジ型感光性組成物。

【請求項7】 400ルクスの光強度の白色蛍光灯下に10時間放置した後の組成物のアルカリ現像液に対する溶解性が、放置前に比して実質的变化を生じない請求項1乃至6のいずれかに記載のボジ型感光性組成物。

【請求項8】 支持体表面に、請求項1乃至7のいずれかに記載のボジ型感光性組成物の層が形成されてなることを特徴とするボジ型感光性平版印刷版。

【請求項9】 請求項8に記載のボジ型感光性平版印刷版を、半導体レーザー又はYAGレーザーにより画像露光した後、アルカリ現像液により現像することを特徴とするボジ画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感光性平版印刷版、簡易校正印刷用ブルーフ、配線板やグラビア用銅エッチングレジスト、フラットディスプレイ製造に用いられるカラーフィルター用レジスト、LSI製造用フォトレジスト等に使用される、主として近赤外線領域の光に対して高感度なボジ型感光性組成物及びボジ型感光性平版印刷版、並びにボジ画像形成方法に関し、特に、半導体レーザーやYAGレーザー等による直接製版に好適なボジ型感光性組成物及びボジ型感光性平版印刷版、並びにボジ画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、ボジ型感光性組成物としては、例えば、光照射によりインデンカルボン酸を生じアルカリ可溶性となるO-キノンジアジド基含有化合物、O-ニトロカルボノールエステル基を有する有機高分子物質、或いは、光により酸を発生する化合物（光酸発生剤）と酸により加水分解を生じアルカリ可溶性となる化合物との組成物等が知られている。

【0003】 一方、コンピュータ画像処理技術の進歩に伴い、デジタル画像情報から、銀塩マスクフィルムへの出力を行わずに、レーザー光或いはサーマルヘッド等により、直接レジスト画像を形成する感光又は感熱ダイレクト製版システムが注目されている。特に、高出力の半導体レーザーやYAGレーザー等を用いる、高解像度のレーザー感光ダイレクト製版システムは、小型化、製版作業時の環境光、及び版材コスト等の面から、その実現が強く望まれている。

【0004】 これに対し、従来より、レーザー感光又は感熱を利用した画像形成方法としては、昇華転写色素を利用し色材画像を形成する方法並びに平版印刷版を作製する方法等が知られており、後者においては、具体的に、例えば、ジアゾ化合物の架橋反応を利用し平版印刷版を作製する方法、ニトロセルロースの分解反応を利用し平版印刷版を作製する方法等が知られている。

【0005】 近年、化学增幅型のフォトレジストに長波長光線吸収色素を組み合わせた技術が散見され、例えば、特開平6-43633号公報には、特定のスクアリウム系色素、光酸発生剤、及びバインダーを含む画像形成材料が、又、特開平7-20629号公報には、赤外線吸収色素、潜伏性ブレンステッド酸、レゾール樹脂、及びノボラック樹脂を含む画像形成材料が、又、特開平7-271029号公報には、前記潜伏性ブレンステッド酸に代えs-トリアジン系化合物を用いた画像形成材料が、更に、特開平7-285275号公報には、接着剤、光を吸収し熱を発生する物質、及び熱分解性でありかつ分解しない状態では接着剤の溶解性を実質的に低下させる物質を含む画像形成材料が、それぞれ開示されている。

【0006】又、これら従来の技術が、紫外線領域の光に対しても感応し、白色蛍光灯下における取扱時に反応が進行してしまい、そのため安定した品質のものが得られ難いという問題があるのに対して、特開平9-43847号公報には、アルカリ現像液に対して難溶性の樹脂と赤外線吸収剤を含有し、赤外線照射等により加熱されて結晶性を変化させてアルカリ可溶性となるが紫外線照射では変化しないポジ型組成物が、又、WO97/39894号明細書には、水性現像可能なポリマーと該ポリマーの水性現像性を抑止する化合物を含有し、加熱により水性現像性が向上するが紫外線照射では変化しない熱感受性のポジ型組成物が、それぞれ開示されている。

【0007】これら特開平9-43847号公報及びWO97/39894号明細書に開示されるポジ型組成物は、露光により化学変化を生じる化合物を含有しその化学変化によって露光部と非露光部の溶解性に差異を生ぜしめる前述の従来技術における組成物とは異なり、化学変化以外の変化によって溶解性に差異を生ぜしめるものであると共に、紫外線領域の光に感受性を有する化合物を含まないため、白色蛍光灯下における取扱性に優れる等の利点を有する。

【0008】しかしながら、本発明者等の検討によれば、前述の従来技術は、露光後に加熱処理を要するネガ型感光性組成物においては、その処理条件によって得られる画像が必ずしも安定しておらず、又、露光後の加熱処理を要しないポジ型感光性組成物においては、感度、及び画像部（非露光部）と非画像部（露光部）とのコントラストが不十分で、その結果、非画像部が十分に除去されなかったり、画像部の残膜率が十分に保持されない等の問題を有しており、特に、化学変化以外の変化によって露光部と非露光部の溶解性に差異を生ぜしめるような、特開平9-43847号公報及びWO97/39894号明細書に開示されるポジ型組成物においては、その傾向が顕著であることが判明した。

【0009】これに対して、本願出願人は、近赤外線領域の光に対する光熱変換物質とノボラック樹脂等のアルカリ可溶性樹脂という光化学的変化を期待し得ない単純な系で、前述の問題を解消したポジ画像を形成できる感光性組成物が得られることを見い出し、先に特許出願（特開平10-268512号公報）したが、実用的に40は未だ充分とは言い難いものであった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の従来技術に鑑みてなされたものであって、感度、及び画像部と非画像部とのコントラストに優れると共に、現像液に対する膜強度にも優れ、更に望ましくは、紫外線領域の光に対して感応せず、白色蛍光灯下における取扱性にも優れるポジ型感光性組成物及びポジ型感光性平版印刷版、並びにポジ画像形成方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、主として近赤外線領域の光に対する光熱変換物質とノボラック樹脂を特定のフェノール性水酸基含有化合物の含有下に用いた組成物が前記目的を達成できることを見い出し本発明を完成したものであって、即ち、本発明は、画像露光光源の光を吸収して熱に変換する光熱変換物質及びノボラック樹脂を含有してなるポジ型感光性組成物であって、該組成物全体におけるノボラック樹脂も含む全フェノール性水酸基含有化合物に対する、分子量1,500以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が35～70重量%であるポジ型感光性組成物、を要旨とする。

【0012】又、本発明は、画像露光光源の光を吸収して熱に変換する光熱変換物質及びノボラック樹脂を含有してなるポジ型感光性組成物であって、該組成物全体におけるノボラック樹脂も含む全フェノール性水酸基含有化合物に対する、分子量1,000以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が25～60重量%であるポジ型感光性組成物、を要旨とする。

【0013】又、本発明は、画像露光光源の光を吸収して熱に変換する光熱変換物質及びノボラック樹脂を含有してなるポジ型感光性組成物であって、該組成物全体におけるノボラック樹脂も含む全フェノール性水酸基含有化合物に対する、分子量800以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が20～55重量%であるポジ型感光性組成物、を要旨とする。

【0014】又、本発明は、画像露光光源の光を吸収して熱に変換する光熱変換物質及びノボラック樹脂を含有してなるポジ型感光性組成物であって、該組成物全体におけるノボラック樹脂も含む全フェノール性水酸基含有化合物に対する、分子量1,500以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が35～70重量%で、分子量1,000以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が25～60重量%であり、且つ、分子量800以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が20～55重量%であるポジ型感光性組成物、を要旨とする。

【0015】更に、本発明は、支持体表面に、前記のいずれかのポジ型感光性組成物の層が形成されてなるポジ型感光性平版印刷版、並びに、該平版印刷版を、半導体レーザー又はYAGレーザーにより画像露光した後、アルカリ現像液により現像するポジ画像形成方法、を要旨とする。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明のポジ型感光性組成物における、画像露光光源の光を吸収して熱に変換する光熱変換物質としては、吸収した光を熱に変換し得る化合物であれば特に限定されないが、波長域650～1,300nmの近赤外線領域の一部又は全部に吸収帯を有する有機又は無機の顔料や染料、有機色素、金属酸化

物、金属炭化物、金属硼化物等が挙げられる中で、光吸収色素が特に有効である。これらの光吸収色素は、前記波長域の光を効率よく吸収する一方、紫外線領域の光は殆ど吸収しないか、吸収しても実質的に感應せず、白色灯に含まれるような弱い紫外線によっては感光性組成物を変成させる作用のない化合物である。

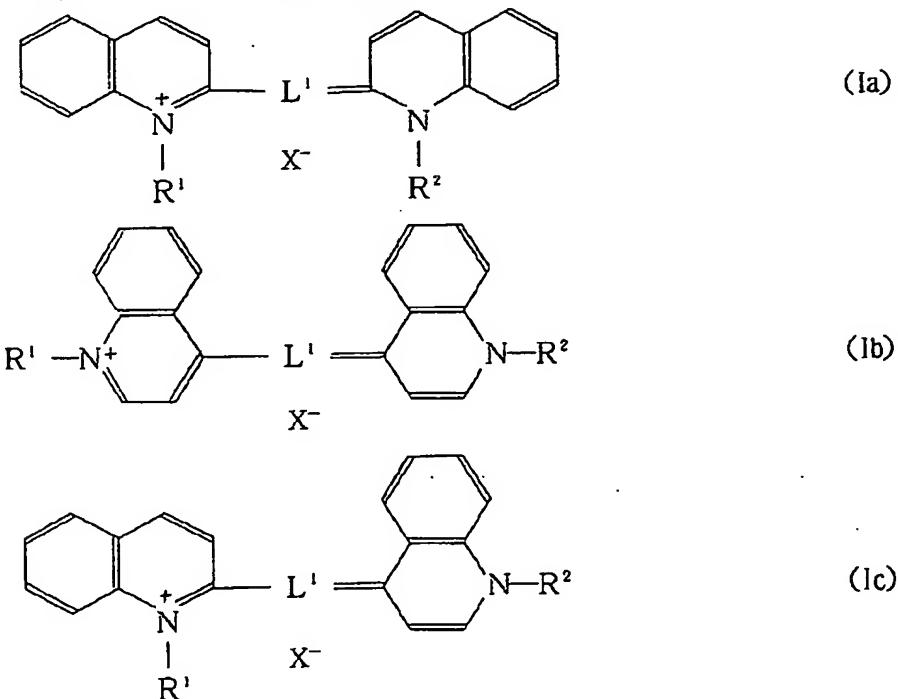
【0017】これらの光吸収色素としては、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子等を含む複素環等がポリメチレン($-CH=$)で結合された、広義の所謂シアニン系色素が代表的なものとして挙げられ、具体的には、例えば、キノリン系(所謂、狭義のシアニン系)、インドール系(所謂、インドシアニン系)、ベンゾチアゾール系(所謂、チオシアニン系)、アミノベンゼン系(所謂、

ポリメチレン系)、ピリリウム系、チアピリリウム系、スクアリリウム系、クロコニウム系、アズレニウム系等が挙げられ、中で、キノリン系、インドール系、ベンゾチアゾール系、アミノベンゼン系、ピリリウム系、又はチアピリリウム系が好ましく、又、その他に、アミニウム系、イモニウム系、フタロシアニン系、アントラキノン系等の各色素も代表的なものとして挙げられる。

【0018】本発明においては、前記シアニン系色素の中で、キノリン系色素としては、特に、下記一般式(I) 10 a)、(Ib)、又は(Ic)で表されるものが好ましい。

【0019】

【化1】



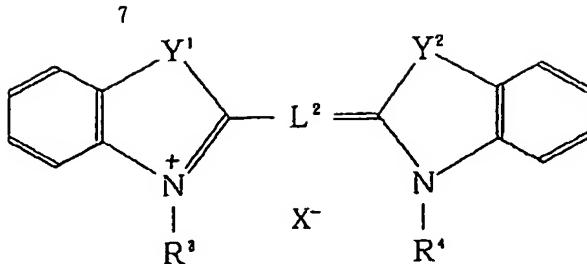
【0020】【式(Ia)、(Ib)、及び(Ic)中、R¹及びR²は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、L¹は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、又はヘプタメチル基を示し、該ペント又はヘプタメチル基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよく、キノリン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。X⁻は対アニオンを示す。】

【0021】ここで、式(Ia)、(Ib)、及び(Ic)中のR¹及びR²における置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、又はフェニル基等が挙げられ、L¹における置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、キノリン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0022】又、インドール系、及びベンゾチアゾール系色素としては、特に、下記一般式(II)で表されるものが好ましい。

【0023】

【化2】



(II)

【0024】〔式(II)中、Y¹及びY²は各々独立して、ジアルキルメチレン基又は硫黄原子を示し、R³及びR⁴は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、L²は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、又はヘプタメチレン基を示し、該ペンタ又はヘプタメチレン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよく、縮合ベンゼン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。X⁻は対アニオ

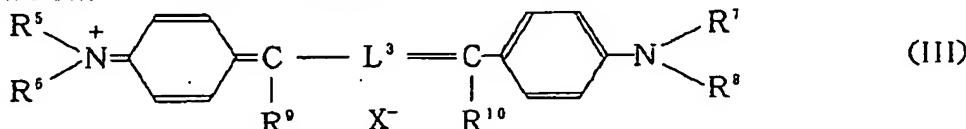
ンを示す。〕

【0025】ここで、式(II)中のR³及びR⁴における置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、又はフェニル基等が挙げられ、L²における置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、ベンゼン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0026】又、アミノベンゼン系色素としては、特に、下記一般式(III)で表されるものが好ましい。

【0027】

【化3】



【0028】〔式(III)中、R⁵、R⁶、R⁹、及びR¹⁰は各々独立して、アルキル基を示し、R⁷及びR¹¹は各々独立して、置換基を有していてもよいアリール基、フリル基、又はチエニル基を示し、L³は置換基を有していてもよいモノ、トリ、又はペンタメチレン基を示し、該トリ又はペンタメチレン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよく、キノン環及びベンゼン環は置換基を有していてもよい。X⁻は対アニオンを示す。〕

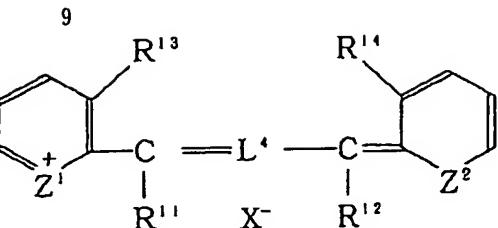
【0029】ここで、式(III)中のR⁹及びR¹¹として具体的には、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、

3-チエニル基等が挙げられ、それらの置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、L³における置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、キノン環及びベンゼン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

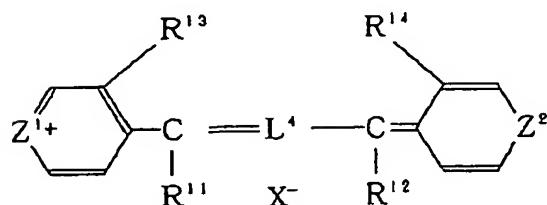
【0030】又、ピリリウム系、及びチアピリリウム系色素としては、特に、下記一般式(IVa)、(IVb)、又は(IVc)で表されるものが好ましい。

【0031】

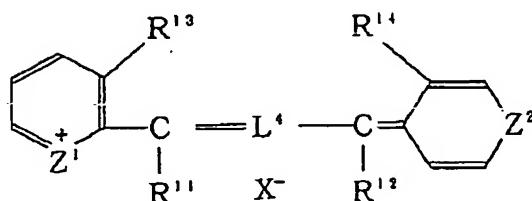
【化4】



(IVa)



(IVb)



(IVc)

【0032】〔式(IVa)、(IVa)、及び(IVc)中、Z¹及びZ²は各々独立して、酸素原子又は硫黄原子を示し、R¹¹、R¹²、R¹³、及びR¹⁴は各々独立して、水素原子又はアルキル基、又は、R¹¹とR¹³、及びR¹²とR¹⁴が互いに連結して炭素数5又は6のシクロアルケン環を形成していてもよく、L⁴は置換基を有していてもよいモノ、トリ、又はペントメチル基を示し、該トリ又はペントメチル基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよく、ピリリウム環及びチアピリリウム環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。X⁻は対ア

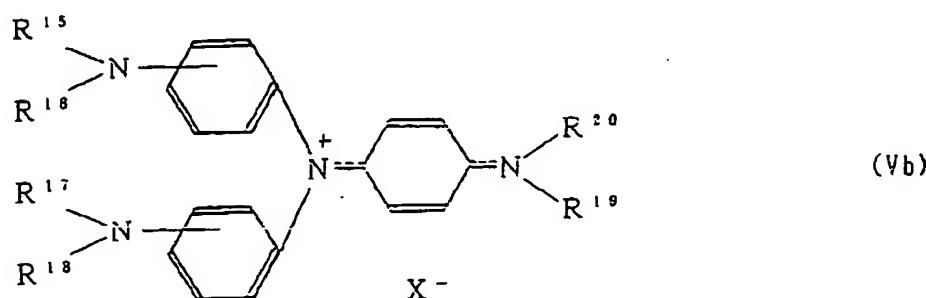
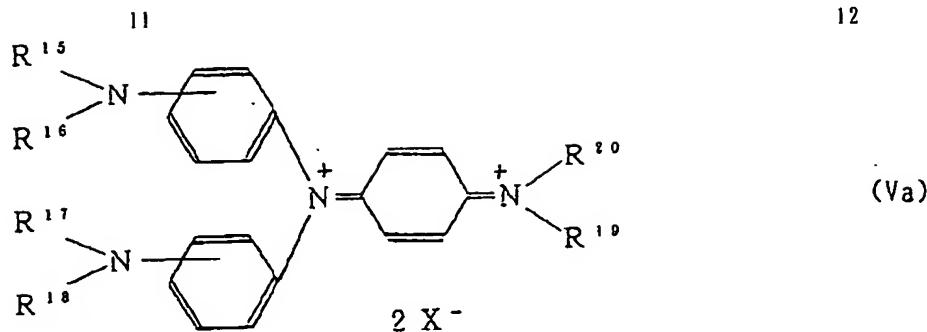
ニオンを示す。〕

【0033】ここで、式(IVa)、(IVa)、及び(IVc)中のL⁴における置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、ピリリウム環及びチアピリリウム環における置換基としては、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等が挙げられる。

30 【0034】更に、アミニウム系、及びイモニウム系色素としては、N、N-ジアリールイミニウム塩骨格を少なくとも1個有する下記一般式(Va)、又は(Vb)で表されるものが好ましい。

【0035】

【化5】



【0036】〔式(Va)、及び(Vb)中、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、及びR¹⁸は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を示し、R¹⁹、及びR²⁰は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアシルオキシ基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、ベンゼン環及びイミノキノン環は置換基を有していてもよい。X⁻は対アニオンを示す。尚、式(Vb)中の電子結合(—)は他の電子結合との共鳴状態を示す。〕

【0037】ここで、式(Va)、及び(Vb)中のR¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、及びR²⁰における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ハロゲン化アルキル基、又はハロゲン原子等が挙げられ、ベンゼン環及びイミノキノン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0038】これらのアミニウム系、及びイモニウム系

色素の中では、前記一般式(Va)、及び(Vb)中のR¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、及びR¹⁸がアルキル基で、R¹⁹、及びR²⁰もアルキル基であるか、R¹⁹、及びR²⁰がジアルキルアミノ基を置換基として有するフェニル基であるものが、特に好ましい。

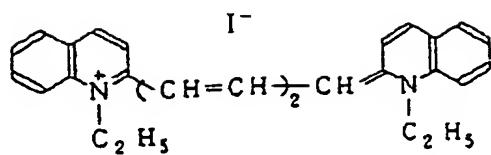
【0039】尚、前記一般式(Ia～c)、(II)、(III)、(IVa～c)、及び(Va～b)における対アニオンX⁻としては、例えば、Cl⁻、Br⁻、I⁻、ClO₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、及びBF₄⁻等の無機硼酸等の無機酸アニオン、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、酢酸、及び、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、メトキシフェニル、ナフチル、ジフルオロフェニル、ペントフルオロフェニル、チエニル、ピロリル等の有機基を有する有機硼酸等の有機酸アニオンを挙げることができる。

【0040】以上、前記一般式(Ia～c)で表されるキノリン系色素、前記一般式(II)で表されるインドール系又はベンゾチアゾール系色素、前記一般式(III)で表されるアミノベンゼン系色素、前記一般式(IVa～c)で表されるピリリウム系又はチアピリリウム系色素、及び前記一般式(Va～b)で表されるアミニウム系又はイモニウム系色素の各具体例を以下に示す。

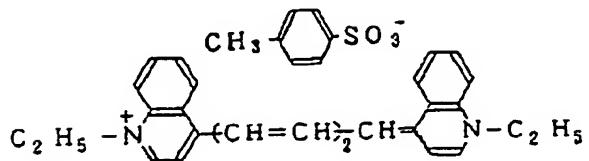
【0041】

【化6】

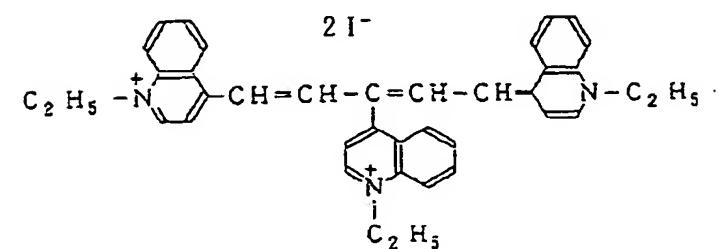
(I - 1)



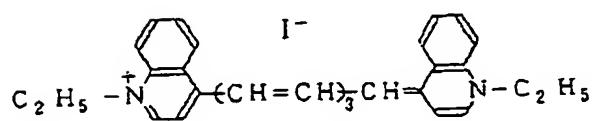
(I - 2)



(I - 3)



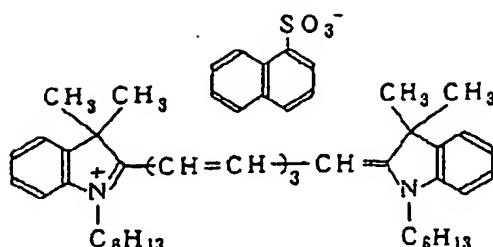
(I - 4)



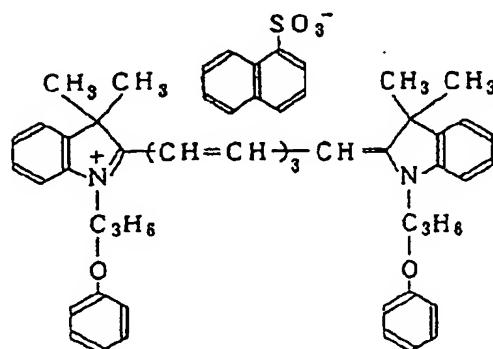
【0042】

【化7】

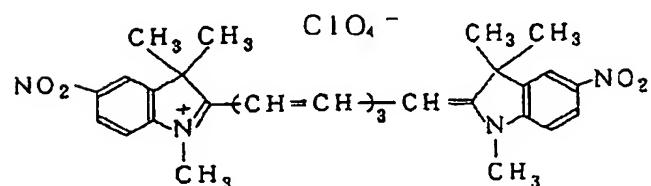
(II- 1)



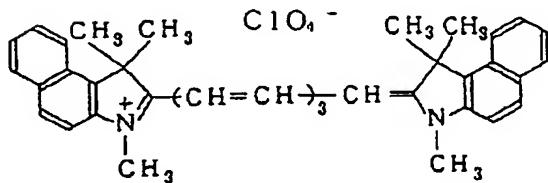
(II- 2)



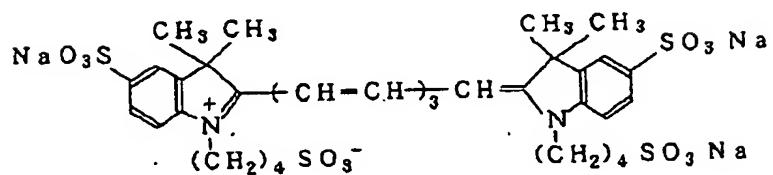
(II- 3)



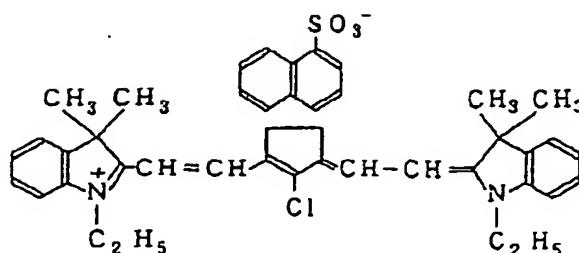
(II- 4)



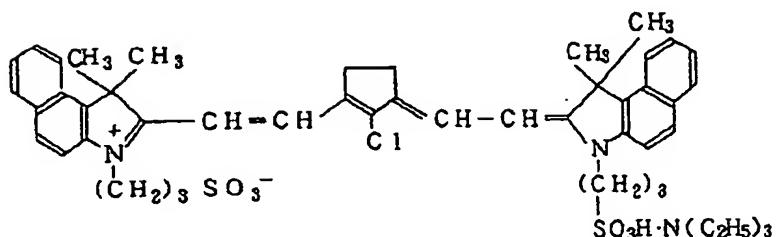
(II- 5)



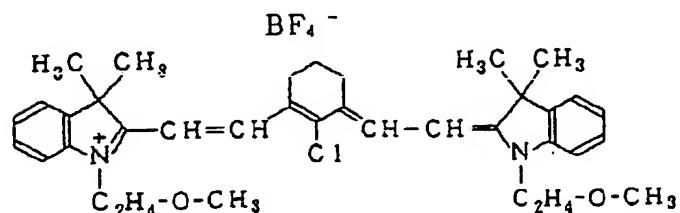
(II-6)



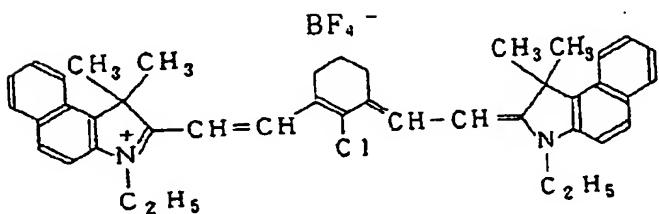
(II-7)



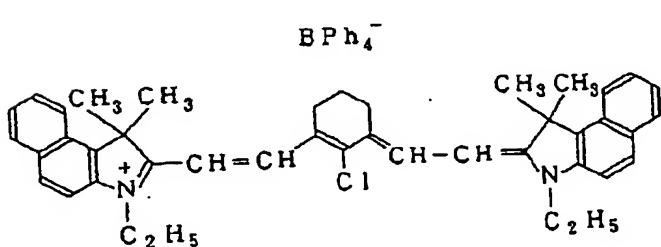
(II-8)



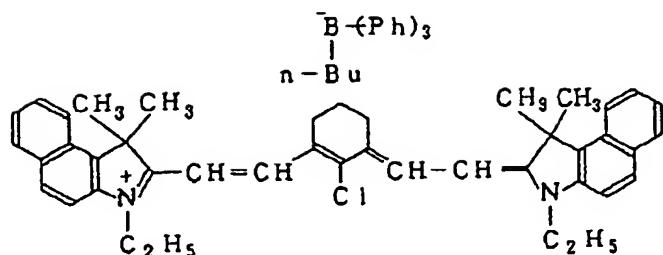
(II-9)



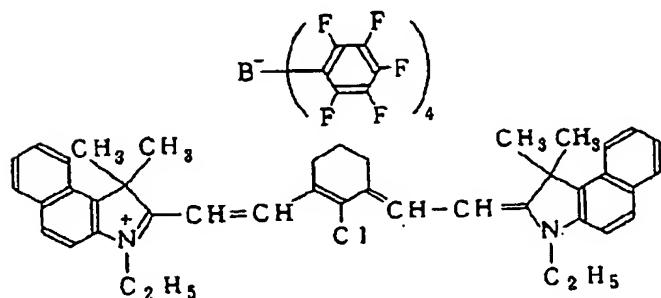
(II-10)



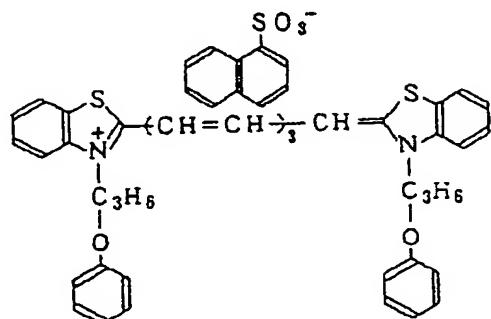
(II-11)



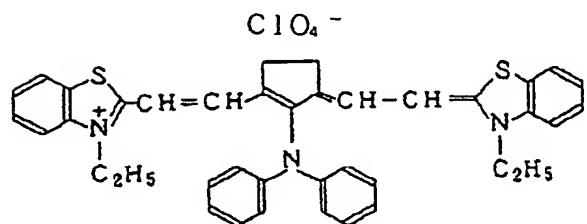
(II-12)



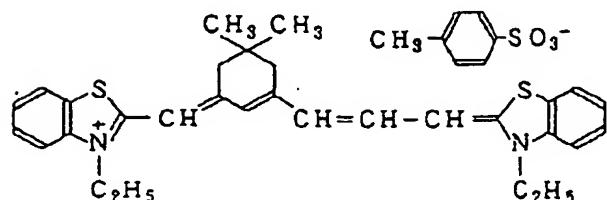
(II-13)



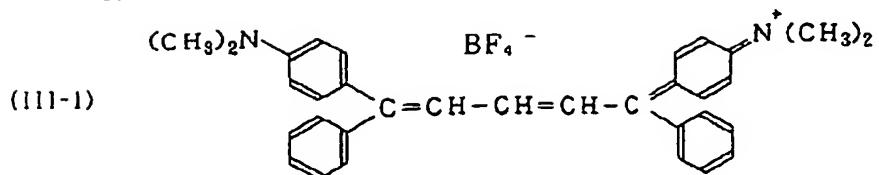
(II-14)



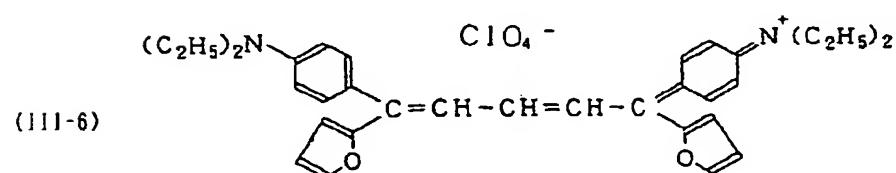
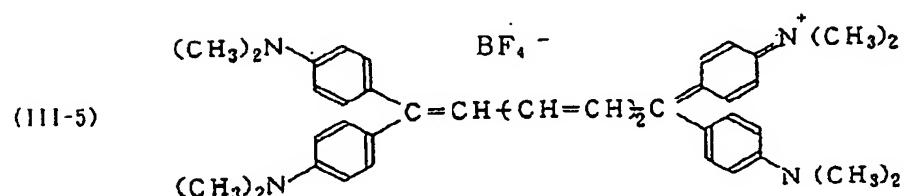
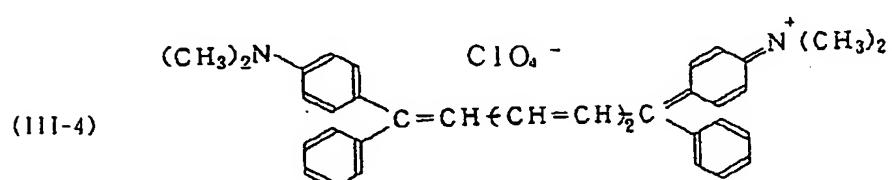
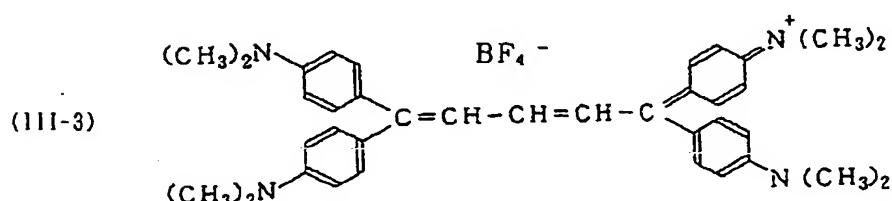
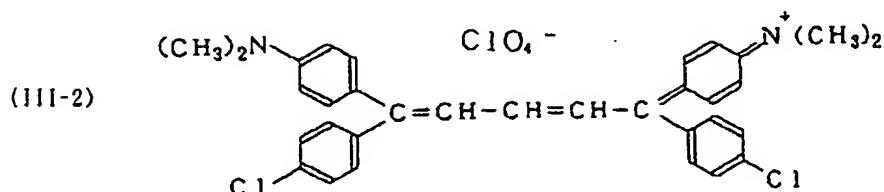
(II-15)



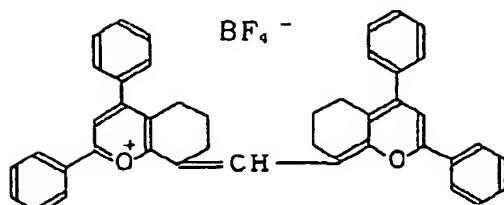
21



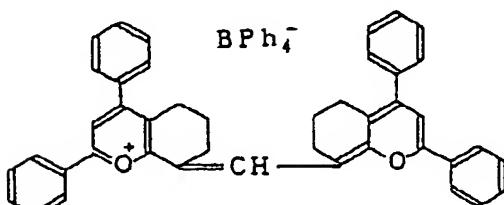
22



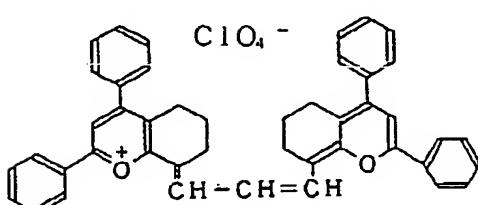
(IV- 1)



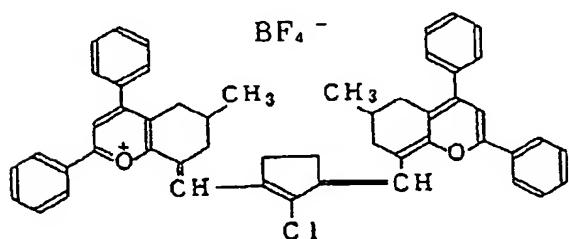
(IV- 2)



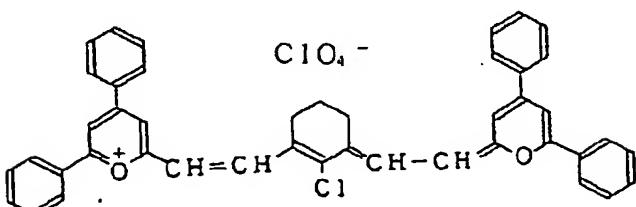
(IV- 3)



(IV- 4)



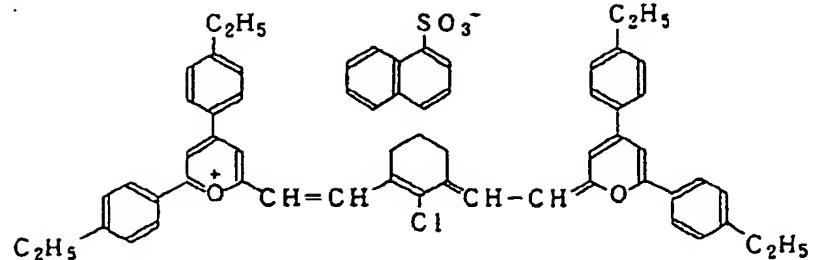
(IV- 5)



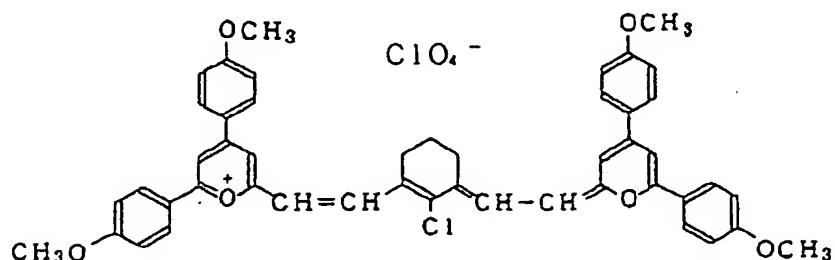
【0047】

【化12】

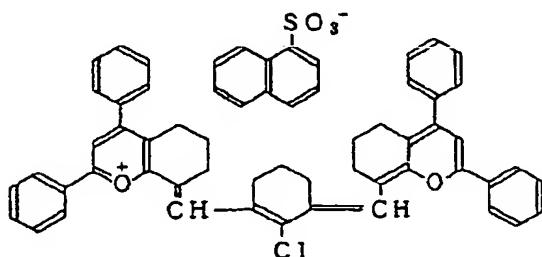
(IV-6)



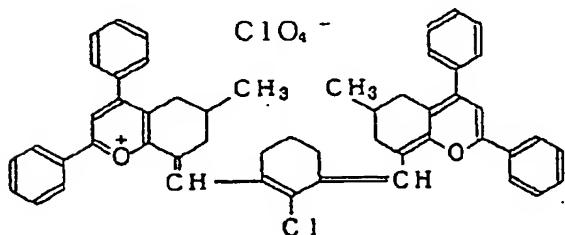
(IV-7)



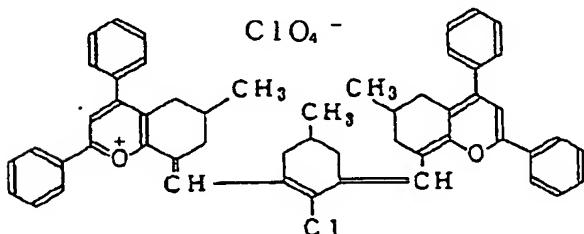
(IV-8)



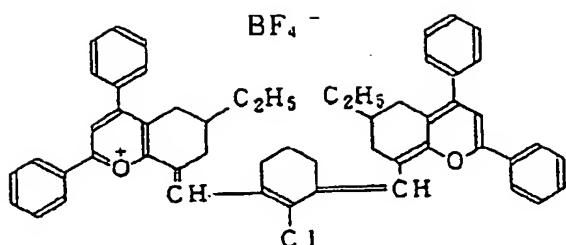
(IV-9)



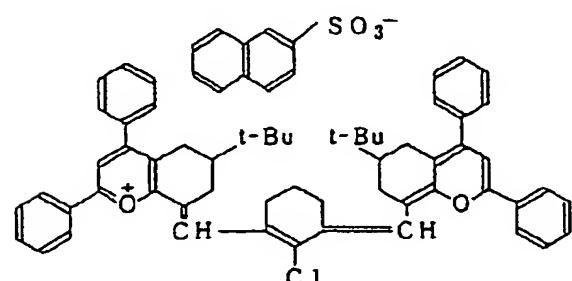
(IV-10)



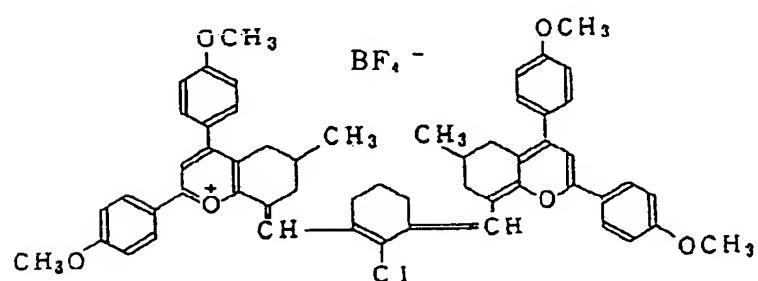
(IV-11)



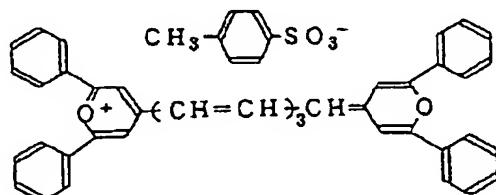
(IV-12)



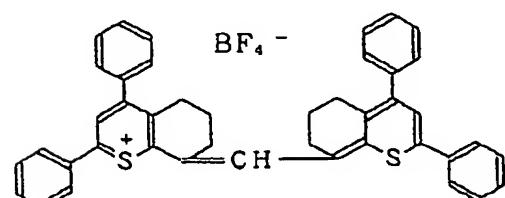
(IV-13)



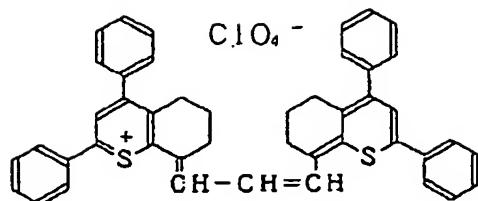
(IV-14)



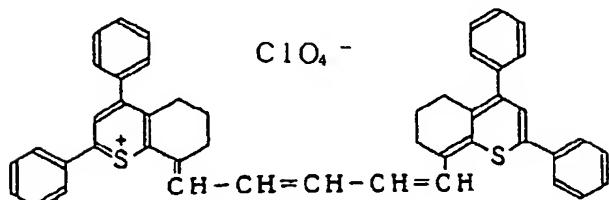
(IV-15)



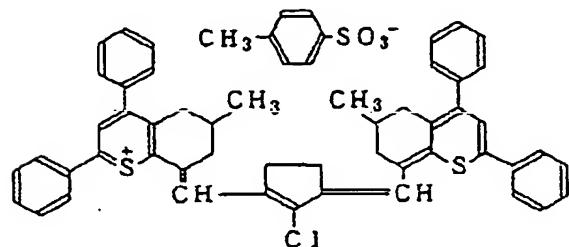
(IV-16)



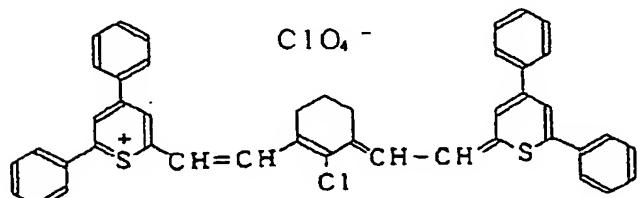
(IV-17)



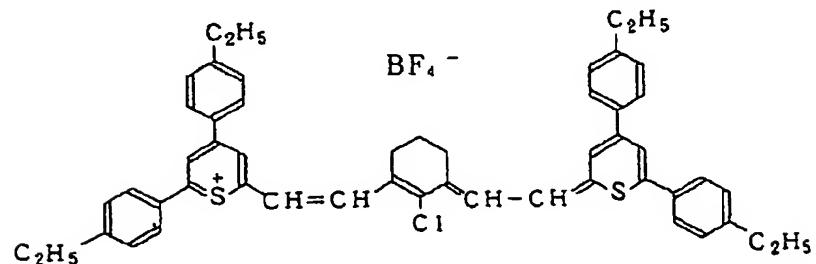
(IV-18)



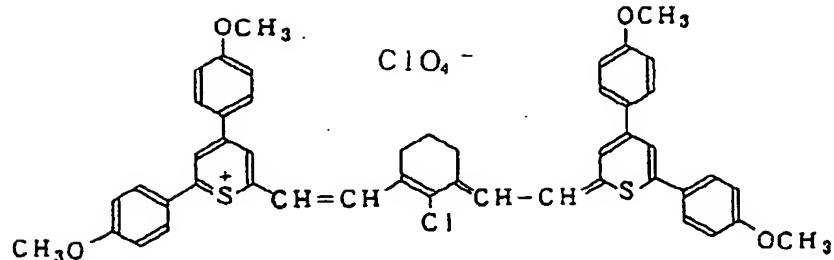
(IV-19)



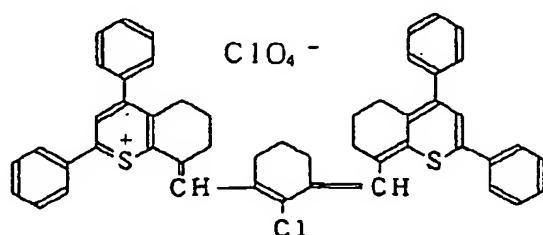
(IV-20)



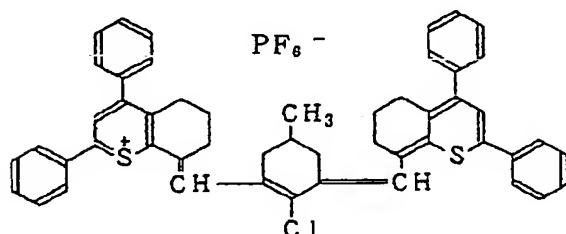
(IV-21)



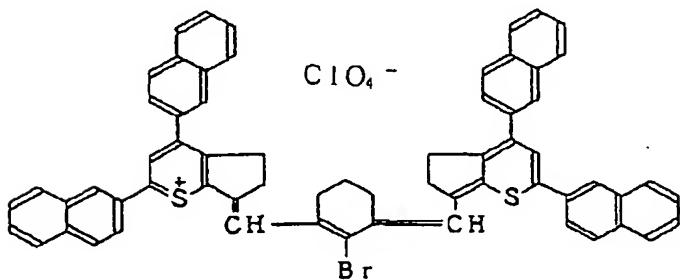
(IV-22)



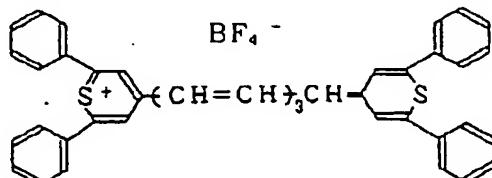
(IV-23)



(IV-24)

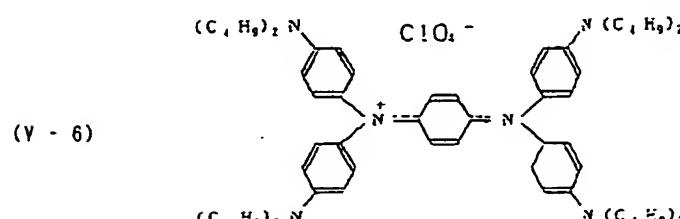
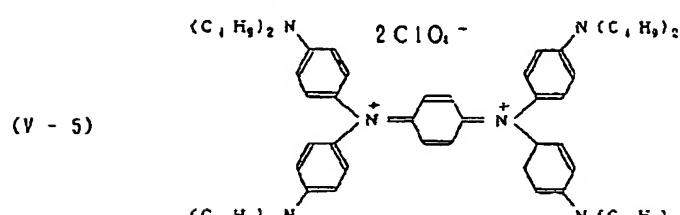
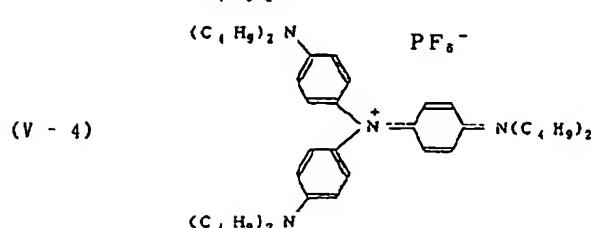
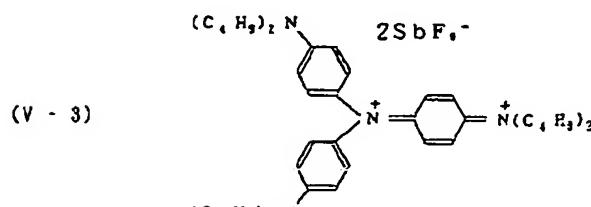
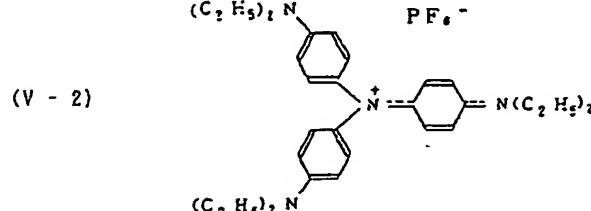
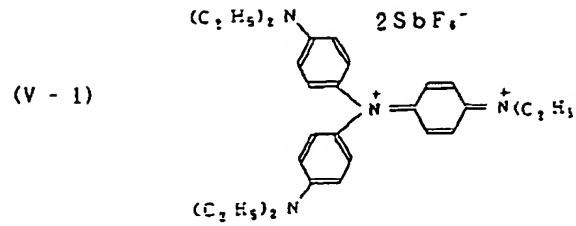


(IV-25)



[0 0 5 1]

[化 1 6]



【0052】又、本発明のポジ型感光性組成物におけるノボラック樹脂は、フェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂として、この種感光性組成物のバインダー樹脂に慣用されているものであって、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、プロピルフェノール、n-ブチルフェノール、tert-ブチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、ピロカテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリ

40 オール、フロログルシノール、4, 4'-ビフェニルジオール、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブロパン等のフェノール類の少なくとも1種を、酸性触媒下、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類(尚、ホルムアルデヒドに代えてパラホルムアルデヒドを、アセトアルデヒドに代えてパラアルデヒドを、用いてもよい。)、又は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、の少なくとも1種と重縮合させた樹脂であって、中ドロキノン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリ 50 で、本発明においては、フェノール類としてのフェノ

ル、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、レゾルシノールと、アルデヒド類又はケトン類としてのホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドとの重縮合体が好ましく、特に、m-クレゾール：p-クレゾール：2, 5-キシレノール：3, 5-キシレノール：レゾルシノールの混合割合がモル比で40～100：0～50：0～20：0～20：0～20の混合フェノール類、又は、フェノール：m-クレゾール：p-クレゾールの混合割合がモル比で1～100：0～70：0～60の混合フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体が好ましい。尚、本発明のボジ型感光性組成物は後述する溶剤抑止剤を含有することが好ましく、その場合は、m-クレゾール：p-クレゾール：2, 5-キシレノール：3, 5-キシレノール：レゾルシノールの混合割合がモル比で70～100：0～30：0～20：0～20：0～20の混合フェノール類、又は、フェノール：m-クレゾール：p-クレゾールの混合割合がモル比で10～100：0～60：0～40の混合フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体が好ましい。

【0053】前記ノボラック樹脂は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量が、好ましくは1, 500～20, 000、更に好ましくは2, 000～15, 000、特に好ましくは3, 000～12, 000のものが用いられる。重量平均分子量が前記範囲よりも小さいとレジストとしての十分な塗膜が得られず、前記範囲よりも大きいとアルカリ現像液に対する溶解性が小さくなり、非画像部の抜けが不十分となってレジストのパターンが得られにくくなる傾向となる。

【0054】本発明のボジ型感光性組成物は、前記光熱変換物質と前記ノボラック樹脂を基本組成とするが、両者の合計量に対するそれぞれの含有割合は、前者光熱変換物質が0.5～50重量%、後者ノボラック樹脂が99.5～50重量%であるのが好ましく、前者が1～40重量%、後者が99～60重量%であるのが更に好ましく、前者が2～30重量%、後者が98～70重量%であるのが特に好ましい。

【0055】そして、前記光熱変換物質と前記ノボラック樹脂を含有してなる本発明のボジ型感光性組成物は、該組成物全体におけるノボラック樹脂も含む全フェノール性水酸基含有化合物に対する、分子量1, 500以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が35～70重量%であるもの、分子量1, 000以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が25～60重量%であるもの、又は、分子量800以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が20～55重量%であるもの、のいずれかのものであり、分子量1, 500以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が35～70重量%で、分子量

1, 000以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が25～60重量%であり、且つ、分子量800以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が20～55重量%であるものが最も好ましい。

【0056】又、前記分子量1, 500以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合としては35～60重量%であるのが好ましく、分子量1, 000以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合としては25～55重量%であるのが好ましく、分子量800以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合としては20～50重量%であるのが好ましい。

【0057】組成全体におけるノボラック樹脂も含む全フェノール性水酸基含有化合物に対する、分子量1, 500以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合、分子量1, 000以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合、及び、分子量800以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が、共に、前記範囲未満では、ボジ型感光性組成物としての感度が不足し、一方、前記範囲超過では、現像液に対する膜強度の劣るものとなる。

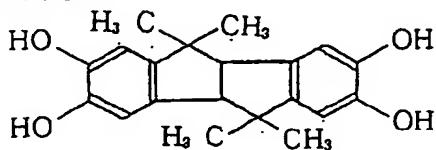
【0058】ここで、フェノール性水酸基含有化合物としては、フェノール性水酸基を有する化合物である限り特に限定されるものではなく、従って、前記ノボラック樹脂の原料フェノール類単量体、その2量体以上のオリゴマー、及び重合体等、並びに、前記ノボラック樹脂の原料フェノール類以外のフェノール類単量体、その2量体以上のオリゴマー、及び重合体等、のいずれをも対象とし得る。

【0059】そして、後者のノボラック樹脂の原料フェノール類以外のフェノール類等は、前記光熱変換物質と前記ノボラック樹脂に更に加えられて本発明の組成物を構成し、又、前者のノボラック樹脂の原料フェノール類等は、ノボラック樹脂中に通常含有される未反応物或いは副生オリゴマー等のフェノール類等の残存量を精製操作等により調整して、それら原料フェノール類に由来するものとして残存するか、或いは、後者のノボラック樹脂の原料フェノール類以外のフェノール類等と同様に更に加えられて本発明の組成物を構成する。

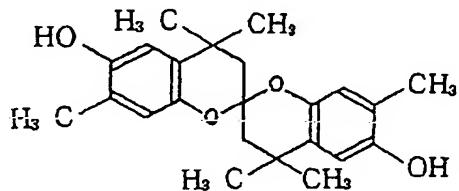
【0060】本発明のボジ型感光性組成物におけるこれらのフェノール性水酸基含有化合物としては、具体的には、1個以上のベンゼン環を有する単環式、環集合式、縮合多環式等の一価、二価、三価等のフェノール類であって、前記ノボラック樹脂の原料フェノール類として挙げたと同様のフェノール類の外、例えば、2, 4, 6-トリメチルフェノール、p-メトキシフェノール、p-カルボキシフェノール、p-アセチルフェノール等の単環式、4-ヒドロキシフェニルフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス

(4' -ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルケトン、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン類等の環集合式、9-アントロール、及び下記の構造で表される化合物(1)、(2)、(3)等の縮合多環

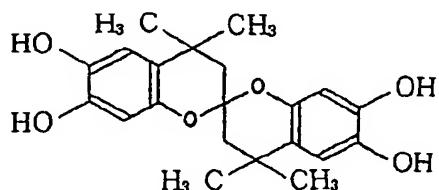
(1)



(2)



(3)



【0062】以上のフェノール性水酸基含有化合物の中で、本発明においては、酸素原子の数に対する炭素原子の数の比が2～20である化合物が好ましく、3～15である化合物が更に好ましく、3～10である化合物が特に好ましい。

【0063】本発明のポジ型感光性組成物が、前述の如き、特定分子量のフェノール性水酸基含有化合物を特定量含有することにより、感度、及び画像部と非画像部とのコントラスト等に優れることとなる理由は定かではないが、ノボラック樹脂のコンフォーメーション変化等の化学変化以外の変化に起因する潜像形成能が改善されるためと考えられる。

【0064】尚、本発明のポジ型感光性組成物には、前記光熱変換物質、前記ノボラック樹脂、及び所望により加えられる前記フェノール性水酸基含有化合物の他に、露光部と非露光部のアルカリ現像液に対する溶解性の差を増大させる目的で、前記ノボラック樹脂と水素結合を形成して該樹脂の溶解性を低下させる機能を有し、且つ、近赤外線領域の光を殆ど吸収せず、近赤外線領域の光で分解されない溶解抑制剤が含有されていてもよい。

【0065】その溶解抑制剤としては、例えば、本願出願人による特開平10-268512号公報に詳細に記

式等の化合物が挙げられ、ベンゼン環の置換基としてアルキル基、アルコキシ基、アシル基、カルボキシ基を有するものが好ましく、炭素数10以下のアルキル基、アルコキシ基を有するものが特に好ましい。

【0061】

【化17】

載されているスルホン酸エステル、磷酸エステル、芳香族カルボン酸エーテル、芳香族ジスルホン、カルボン酸無水物、芳香族ケトン、芳香族アルデヒド、芳香族アミン、芳香族エーテル等、同じく特願平9-291880号明細書に詳細に記載されている、ラクトン骨格、N、N-ジアリールアミド骨格、ジアリールメチルイミノ骨格を有し着色剤を兼ねた酸発色性色素、同じく特願平9-331512号明細書に詳細に記載されている非イオン性界面活性剤等を挙げることができる。

【0066】本発明のポジ型感光性組成物における前記溶解抑制剤の含有割合は、0～50重量%であるのが好ましく、0～30重量%であるのが更に好ましく、0～20重量%であるのが特に好ましい。

【0067】又、本発明のポジ型感光性組成物には、必要に応じて、例えば、ピクトリアピュアブルー(42595)、クリスタルバイオレット(42555)、クリスタルバイオレットラクトン、オーラミンO(41000)、カチロンブリリアントフラビン(ベーシック13)、ローダミン6GCP(45160)、ローダミンB(45170)、サフラニンOK70:100(50240)、エリオグラウシンX(42080)、ファーストブラックHB(26150)、No.120/リオ

ノールイエロー(21090)、リオノールイエローG RO(21090)、シムラーファーストイエロー8GF(21105)、ベンジンイエロー4T-564D(21095)、シムラーファーストレッド4015(12355)、リオノールレッドB4401(15850)、ファーストゲンブルーTGR-L(74160)、リオノールブルーSM(26150)等の顔料又は染料等の着色剤が含有されていてもよい。尚、ここで、前記の括弧内の数字はカラーインデックス(C.I.)を意味する。

【0068】本発明のポジ型感光性組成物における前記着色剤の含有割合は、0~50重量%であるのが好ましく、0.5~30重量%であるのが更に好ましく、1~20重量%であるのが特に好ましい。

【0069】本発明のポジ型感光性組成物には、前記成分以外に、例えば、塗布性改良剤、現像性改良剤、密着性改良剤、感度改良剤、感脂化剤等の通常用いられる各種の添加剤が更に、好ましくは10重量%以下、更に好ましくは5重量%以下の範囲で含有されていてもよい。

【0070】尚、一般に、ポジ型感光性組成物が紫外線領域の光に感受性を有する化合物を含まないものであると、感度、及び画像部と非画像部とのコントラスト等が劣る傾向にあり、従って、本発明の前記ポジ型感光性組成物としては、オニウム塩、ジアゾニウム塩、キノンジアジド基含有化合物等の、紫外線領域の光に感受性を有する化合物を含まず、紫外線領域の光に対して実質的に感受性を有さないものであるとき、その感度、及び画像部と非画像部とのコントラスト等の面での本発明の効果をより顕著に発現することができることから、好ましい。

【0071】ここで、紫外線領域の光に対して実質的に感受性を有さないとは、360~450nmの波長の光による照射の前後で、アルカリ現像液に対する溶解性に実質的有意差を生じず、実用的な意味での画像形成能を有さないことを意味し、例えば、白色蛍光灯(三菱電機社製36W白色蛍光灯「ネオルミスーパーFLR40S-W/M/36」)の400ルクスの光強度照射下に10時間放置した後の組成物のアルカリ現像液に対する溶解性が、放置前に比して実質的变化を生じない結果を示す。

【0072】本発明の前記ポジ型感光性組成物は、通常、前記各成分を適当な溶媒に溶解した溶液として支持体表面に塗布した後、加熱、乾燥することにより、支持体表面に感光性組成物層が形成されたポジ型感光性平版印刷版とされる。

【0073】ここで、その溶媒としては、使用成分に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与えるものであれば特に制限はないが、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、プロピ

レングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のプロピレングリコール系溶媒、酢酸ブチル、酢酸アミル、醋酸エチル、醋酸ブチル、ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチル-2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル等のエステル系溶媒、ヘプタノール、ヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール等のアルコール系溶媒、シクロヘキサン、メチルアミルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の高極性溶媒、酢酸、あるいはこれらの混合溶媒、更にはこれらに芳香族炭化水素を添加したもの等が挙げられる。溶媒の使用割合は、感光性組成物の総量に対して、通常、重量比で1~20倍程度の範囲

10 10

10 20

10 30

10 40

10 50

10 60

10 70

10 80

10 90

10 100

10 110

10 120

10 130

10 140

10 150

10 160

10 170

10 180

10 190

10 200

10 210

10 220

10 230

10 240

10 250

10 260

10 270

10 280

10 290

10 300

10 310

10 320

10 330

10 340

10 350

10 360

10 370

10 380

10 390

10 400

10 410

10 420

10 430

10 440

10 450

10 460

10 470

10 480

10 490

10 500

10 510

10 520

10 530

10 540

10 550

10 560

10 570

10 580

10 590

10 600

10 610

10 620

10 630

10 640

10 650

10 660

10 670

10 680

10 690

10 700

10 710

10 720

10 730

10 740

10 750

10 760

10 770

10 780

10 790

10 800

10 810

10 820

10 830

10 840

10 850

10 860

10 870

10 880

10 890

10 900

10 910

10 920

10 930

10 940

10 950

10 960

10 970

10 980

10 990

10 1000

10 1010

10 1020

10 1030

10 1040

10 1050

10 1060

10 1070

10 1080

10 1090

10 1100

10 1110

10 1120

10 1130

10 1140

10 1150

10 1160

10 1170

10 1180

10 1190

10 1200

10 1210

10 1220

10 1230

10 1240

10 1250

10 1260

10 1270

10 1280

10 1290

10 1300

10 1310

10 1320

10 1330

10 1340

10 1350

10 1360

10 1370

10 1380

10 1390

10 1400

10 1410

10 1420

10 1430

10 1440

10 1450

10 1460

10 1470

10 1480

10 1490

10 1500

10 1510

10 1520

10 1530

10 1540

10 1550

10 1560

10 1570

10 1580

10 1590

10 1600

10 1610

10 1620

10 1630

10 1640

10 1650

10 1660

10 1670

10 1680

10 1690

10 1700

10 1710

10 1720

10 1730

10 1740

10 1750

10 1760

10 1770

10 1780

10 1790

10 1800

10 1810

10 1820

10 1830

10 1840

10 1850

10 1860

10 1870

10 1880

10 1890

10 1900

10 1910

10 1920

10 1930

10 1940

10 1950

10 1960

10 1970

10 1980

10 1990

10 2000

10 2010

10 2020

10 2030

10 2040

10 2050

10 2060

10 2070

10 2080

10 2090

10 2100

10 2110

10 2120

10 2130

10 2140

10 2150

10 2160

10 2170

10 2180

10 2190

10 2200

10 2210

10 2220

10 2230

10 2240

10 2250

10 2260

10 2270

10 2280

10 2290

10 2300

10 2310

10 2320

10 2330

10 2340

10 2350

10 2360

10 2370

10 2380

10 2390

10 2400

10 2410

10 2420

10 2430

10 2440

10 2450

10 2460

10 2470

10 2480

10 2490

10 2500

10 2510

10 2520

10 2530

10 2540

10 2550

10 2560

10 2570

10 2580

10 2590

10 2600

10 2610

10 2620

10 2630

10 2640

10 2650

10 2660

10 2670

10 2680

10 2690

10 2700

10 2710

10 2720

10 2730

10 2740

10 2750

10 2760

10 2770

10 2780

10 2790

10 2800

10 2810

10 2820

10 2830

10 2840

10 2850

10 2860

10 2870

10 2880

10 2890

10 2900

10 2910

10 2920

10 2930

10 2940

10 2950

10 2960

10 2970

10 2980

10 2990

10 3000

10 3010

10 3020

10 3030

10 3040

10 3050

10 3060

10 3070

10 3080

10 3090

10 3100

10 3110

10 3120

10 3130

10 3140

10 3150

10 3160

10 3170

10 3180

10 3190

10 3200

10 3210

10 3220

10 3230

10 3240

10 3250

10 3260

10 3270

10 3280

10 3290

10 3300

10 3310

10 3320

10 3330

10 3340

10 3350

10 3360

10 3370

10 3380

10 3390

10 3400

10 3410

10 3420

10 3430

10 3440

10 3450

10 3460

10 3470

10 3480

10 3490

10 3500

10 3510

10 3520

10 3530

10 3540

10 3550

10 3560

10 3570

10 3580

10 3590

10 3600

10 3610

10 3620

10 3630

10 3640

10 3650

10 3660

10 3670

10 3680

10 3690

10 3700

10 3710

10 3720

10 3730

10 3740

10 3750

10 3760

10 3770

10 3780

10 3790

10 3800

10 3810

10 3820

10 3830

10 3840

10 3850

10 3860

10 3870

10 3880

10 3890

10 3900

10 3910

10 3920

10 3930

10 3940

10 3950

10 3960

10 3970

10 3980

10 3990

10 4000

10 4010

10 4020

10 4030

10 4040

10 4050

10 4060

10 4070

10 4080

10 4090

10 4100

10 4110

10 4120

10 4130

10 4140

10 4150

10 4160

10 4170

10 4180

10 4190

10 4200

10 4210

10 4220

10 4230

10 4240

10 4250

10 4260

10 4270

10 4280

10 4290

10 4300

10 4310

10 4320

10 4330

10 4340

10 4350

10 4360

10 4370

10 4380

10 4390

10 4400

10 4410

10 4420

10 4430

10 4440

10 4450

10 4460

10 4470

10 4480

10 4490

10 4500

10 4510

10 4520

10 4530

10 4540

10 4550

10 4560

10 4570

10 4580

10 4590

10 4600

10 4610

10 4620

10 4630

10 4640

10 4650

10 4660

10 4670

10 4680

10 4690

10 4700

10 4710

10 4720

10 4730

10 4740

10 4750

10 4760

10 4770

10 4780

10 4790

10 4800

10 4810

10 4820

10 4830

10 4840

10 4850

10 4860

10 4870

10 4880

10 4890

10 4900

10 4910

10 4920

10 4930

10 4940

10 4950

10 4960

10 4970

10 4980

10 4990

10 5000

10 5010

10 5020

10 5030

10 5040

10 5050

10 5060

10 5070

10 5080

10 5090

10 5100

10 5110

10 5120

10 5130

10 5140

10 5150

10 5160

10 5170

10 5180

10 5190

10 5200

10 5210

10 5220

10 5230

10 5240

10 5250

10 5260

10 5270

10 5280

10 5290

10 5300

10 5310

10 5320

10 5330

10 5340

10 5350

10 5360

10 5370

10 5380

10 5390

10 5400

10 5410

10 5420

10 5430

10 5440

10 5450

10 5460

10 5470

10 5480

10 5490

10 5500

10 5510

10 5520

10 5530

10 5540

10 5550

10 5560

10 5570

10 5580

10 5590

10 5600

10 5610

10 5620

10 5630

10 5640

10 5650

10 5660

10 5670

10 5680

10 5690

10 5700

10 5710

10 5720

10 5730

10 5740

10 5750

10 5760

10 5770

10 5780

10 5790

10 5800

10 5810

10 5820

10 5830

10 5840

10 5850

10 5860

10 5870

10 5880

10 5890

10 5900

10 5910

10 5920

10 5930

10 5940

10 5950

10 5960

10 5970

10 5980

10 5990

10 6000

10 6010

10 6020

10 6030

10 6040

10 6050

10 6060

10 6070

10 6080

10 6090

10 6100

10 6110

10 6120

10 6130

10 6140

10 6150

10 6160

10 6170

10 6180

10 6190

10 6200

10 6210

10 6220

10 6230

10 6240

10 6250

10 6260

10 6270

10 6280

10 6290

10 6300

10 6310

10 6320

10 6330

10 6340

10 6350

10 6360

10 6370

10 6380

10 6390

10 6400

10 6410

10 6420

10 6430

10 6440

10 6450

10 6460

10 6470

10 6480

10 6490

10 6500

10 6510

10 6520

10 6530

10 6540

10 6550

10 6560

10 6570

10 6580

10 6590

10 6600

10 6610

10 6620

10 6630

10 6640

10 6650

10 6660

10 6670

10 6680

10 6690

10 6700

10 6710

10 6720

10 6730

10 6740

10 6750

10 6760

10 6770

10 6780

10 6790

10 6800

10 6810

10 6820

10 6830

10 6840

10 6850

10 6860

10 6870

10 6880

10 6890

10 6900

10 6910

10 6920

10 6930

10 6940

10 6950

10 6960

10 6970

10 6980

10 6990

10 7000

10 7010

10 7020

10 7030

10 7040

10 7050

10 7060

10 7070

10 7080

10 7090

10 7100

10 7110

10 7120

10 7130

10 7140

10 7150

10 7160

10 7170

10 7180

10 7190

10 7200

10 7210

10 7220

10 7230

10 7240

10 7250

10 7260

10 7270

10 7280

10 7290

10 7300

10 7310

10 7320

10 7330

10 7340

10 7350

10 7360

10 7370

10 7380

10 7390

10 7400

10 7410

10 7420

10 7430

10 7440

10 7450

10 7460

10 7470

10 7480

10 7490

10 7500

10 7510

10 7520

10 7530

10 7540

10 7550

10 7560

10 7570

10 7580

10 7590

10 7600

10 7610

10 7620

10 7630

10 7640

10 7650

10 7660

10 7670

10 7680

10 7690

10 7700

10 7710

10 7720

10 7730

10 7740

10 7750

10 7760

10 7770

10 7780

10 7790

10 7800

10 7810

10 7820

10 7830

10 7840

10 7850

10 7860

10 7870

10 7880

10 7890

10 7900

10 7910

10 7920

10 7930

10 7940

10 7950

10 7960

10 7970

10 7980

10 7990

10 8000

10 8010

10 8020

10 8030

10 8040

10 8050

10 8060

10 8070

10 8080

10 8090

10 8100

10 8110

10 8120

10 8130

10 8140

10 8150

ルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、HeCdレーザー、半導体レーザー、ルビーレーザー等のレーザー光源が挙げられるが、特に、光を吸収して発生した熱により画像形成させる場合には、650～1300nmの近赤外レーザー光線を発生する光源が好ましく、例えば、ルビーレーザー、YAGレーザー、半導体レーザー、LED等の固体レーザーを挙げることができ、特に、小型で長寿命な半導体レーザーやYAGレーザーが好ましい。これらの光源により、通常、走査露光した後、現像液にて現像し画像が形成される。

【0078】尚、レーザー光源は、通常、レンズにより集光された高強度の光線（ビーム）として感光性組成物層表面を走査するが、それに応する本発明での感光性組成物層の感度特性（mJ/cm²）は受光するレーザービームの光強度（mJ/s·cm²）に依存することがある。ここで、レーザービームの光強度は、光パワー・メーターにより測定したレーザービームの単位時間当たりのエネルギー量（mJ/s）を感光性組成物層表面におけるレーザービームの照射面積（cm²）で除することにより求めることができる。レーザービームの照射面積は、通常、レーザーピーク強度の1/e²強度を越える部分の面積で定義されるが、簡易的には相反則を示す感光性組成物を感光させて測定することもできる。

【0079】本発明において、光源の光強度としては、2.0×10⁶ mJ/s·cm²以上とすることが好ましく、1.0×10⁷ mJ/s·cm²以上とすることが特に好ましい。光強度が前記範囲であれば、本発明でのポジ型感光性組成物層の感度特性を向上させ得る、走査露光時間を短くすることができ実用的に大きな利点となる。

【0080】本発明の前記ポジ型感光性平版印刷版を画像露光したポジ型感光体の現像に用いる現像液としては、例えば、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウム、珪酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第二磷酸ナトリウム、第三磷酸ナトリウム、第二磷酸アンモニウム、第三磷酸アンモニウム、硼酸ナトリウム、硼酸カリウム、硼酸アンモニウム等の無機アルカリ塩、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソブロピルアミン、ジイソブロピルアミン、モノブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソブロパノールアミン、ジイソブロパノールアミン等の有機アミン化合物の0.1～5重量%程度の水溶液からなるアルカリ現像液を用いる。中で、無機アルカリ塩である珪酸ナトリウム、珪酸カリウム等のアルカリ金属の珪酸塩が好ましい。尚、現像液には、必要に応じて、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活

性剤等の界面活性剤や、アルコール等の有機溶媒を加えることができる。

【0081】尚、現像は、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等により、通常、好ましくは10～50℃程度、特に好ましくは15～45℃程度の温度でなされる。

【0082】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0083】実施例1～4、比較例1～2

アルミニウム板（厚さ0.24mm）を、5重量%の水酸化ナトリウム水溶液中で60℃で1分間脱脂処理を行った後、0.5モル/リットルの濃度の塩酸水溶液中で、温度25℃、電流密度60A/dm²、処理時間30秒の条件で電解エッチング処理を行った。次いで5重量%の水酸化ナトリウム水溶液中で60℃、10秒間のデスマット処理を施した後、20重量%硫酸溶液中で、温度20℃、電流密度3A/dm²、処理時間1分の条件で陽極酸化処理を行った。更に、80℃の热水で20秒間热水封孔処理を行い、平版印刷版支持体用のアルミニウム板を作製した。

【0084】得られたアルミニウム板支持体表面に、光熱変換物質として前記具体例(11-9)で示したインドール系色素4重量部、ノボラック樹脂として下記の①～③の樹脂100重量部、フェノール性水酸基含有化合物として下記の④～⑥の化合物を表1に示す量用い又は用いずに、及び、クリスタルバイオレットラクトン10重量部を、シクロヘキサン1206重量部に加え、室温で10分間攪拌して調液した塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、100℃で2分間乾燥させた後、55℃で16時間加熱処理することにより、塗膜量2.5g/m²のポジ型感光性組成物層を有するポジ型感光性平版印刷版を作製した。

【0085】ノボラック樹脂

①フェノール：m-クレゾール：p-クレゾールの混合割合がモル比で50:30:20の混合フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体からなり、重量平均分子量10,000であって、ノボラック樹脂も含む全フェノール性水酸基含有化合物に対する、分子量1,500以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が38重量%、分子量1,000以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が30重量%、分子量800以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が25重量%のノボラック樹脂。

【0086】②m-クレゾール：p-クレゾールの混合割合がモル比で70:30の混合フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体からなり、重量平均分子量10,800であって、ノボラック樹脂も含む全フェノール性水酸基含有化合物に対する、分子量1,500以下

のフェノール性水酸基含有化合物の割合が31重量%、分子量1,000以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が23重量%、分子量800以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が19重量%のノボラック樹脂。

【0087】③m-クレゾール：p-クレゾールの混合割合がモル比で90:10の混合フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体からなり、重量平均分子量10,000であって、ノボラック樹脂も含む全フェノール性水酸基含有化合物に対する、分子量1,500以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が30重量%、分子量1,000以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が22重量%、分子量800以下のフェノール性水酸基含有化合物の割合が18重量%のノボラック樹脂。

【0088】尚、前記ノボラック樹脂における全フェノール性水酸基含有化合物に対する、各分子量化合物の割合は、東ソー社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー「HLC-8020」を用い、カラムとして東ソー社製「TSKgel GMH₁L-N」の30cmを2本、検出器としてRIを用いて、移動層にテトラハイドロフラン（特級）、インジェクション量100μl、流速1.0ml/分の条件で測定した。

【0089】フェノール性水酸基含有化合物

④前記具体例【化17】の化合物(1)

⑤前記具体例【化17】の化合物(2)

⑥前記具体例【化17】の化合物(3)

【0090】得られた各ボジ型感光性平版印刷版につき、波長830nmの半導体レーザーを光源とする露光装置(Creo社製、「Trend Setter 3 244T」)を用いて各種の露光エネルギーで200

表1

	実施例				比較例		実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2	5	6	7	8	3	4
感光性組成物 ノボラック樹脂(重量部) ①	100	100	100	100			100	100	100	100		
②					100		100				100	100
③						100						
フェノール性水酸基含有化合物 (重量部) ④		20										
⑤			20									
⑥				20								
フェノール性水酸基含有化合物割合 (全水酸基含有化合物重量) 分子量1,500以下	38	48	48	48	31	30	38	43	48	63	31	30
1,000以下	30	42	42	42	23	22	30	36	42	57	23	22
800以下	25	38	38	38	19	18	25	32	38	53	19	18
感光性平版印刷版 感度 (mJ/cm ²)	100	70	70	70	>200	>200	100	70	70	70	>200	>200
膜強度	A	A	A	A	C	C	A	A	A	B*	C	C

*10倍希釈現像液で「A」

線、1~99%の網点画像を画像露光し、次いで、アルカリ現像液（富士写真フィルム社製「DP-4」の8倍希釈液）に28℃で現像処理を行うことにより、1~99%の網点画像を再現させた印刷版を作製し、そのときの感度を3%の網点が再現する露光エネルギー量として求め、結果を表1に示した。

【0091】更に、得られた印刷版の膜強度を以下に示す基準で評価し、結果を表1に示した。

A：強固な膜強度で網点を再現。

10 B：やや劣るが、実用上問題ない膜強度で網点を再現。
C：露光部が現像液に溶解せず。（画像形成できず。）

【0092】実施例5~8、比較例3~4

前記実施例で得られたアルミニウム板支持体表面に、光熱変換物質として前記具体例(II-9)で示したインドール系色素4重量部、ノボラック樹脂として前記の①~③の樹脂100重量部、フェノール性水酸基含有化合物として前記の①~③の化合物を表1に示す量用い又は用いずに、及び、クリスタルバイオレットラクトン10重量部、20 1,2-シクロヘキサンジカルボン酸5重量部、ボリエチレングリコール（数平均分子量2,000）3重量部を、メトキシエタノール96.6重量部とエトキシエタノール24.0重量部に加え、室温で10分間攪拌して調液した塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、85℃で2分間乾燥させた後、55℃で16時間加熱処理することにより、塗膜量2.5g/m²のボジ型感光性組成物層を有するボジ型感光性平版印刷版を作製し、前記実施例と同様にして、画像露光し、現像して、感度、及び膜強度を評価し、結果を表1に示した。

【0093】

30 【表1】

【0094】尚、前記の各ポジ型感光性平版印刷版は、白色蛍光灯（三菱電機社製36W白色蛍光灯「ネオルミスーパーFLR40S-W/M/36」）の400ルクスの光強度照射下に10時間放置した後、前記と同様の現像処理を行った場合、いずれの実施例及び比較例においても実質的な膜減りはなく、白色蛍光灯下における取扱性は良好であった。

【0095】

【発明の効果】本発明によれば、感度、及び画像部と非画像部とのコントラストに優れると共に、現像液に対する膜強度にも優れ、更に望ましくは、紫外線領域の光に対して感応せず、白色蛍光灯下における取扱性にも優れるポジ型感光性組成物及びポジ型感光性平版印刷版を提供することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA13 AB03 AC08 AD03
 BH01 CB29 CB55 CB56 CC11
 CC20 FA17
 2H096 AA06 BA09 BA20 EA04 GA08
 GA45